

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-019145
 (43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl. G01N 27/28
 G01N 27/416
 G01N 30/64
 G01N 35/08

(21)Application number : 10-190459

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
 CORP <NTT>

(22)Date of filing : 06.07.1998

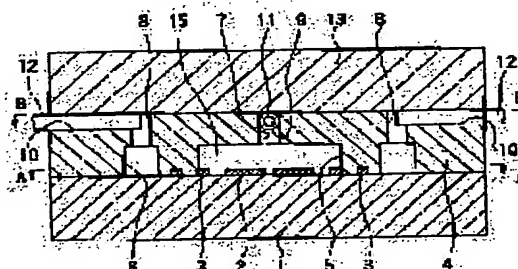
(72)Inventor : MORITA MASAO
 MORIMOTO TAKASHI
 NIWA OSAMU
 HORIUCHI TSUTOMU

(54) ELECTROCHEMICAL DETECTOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute analysis of sample solution accurately.

SOLUTION: Working electrodes 2 and draw-out wires 3 are formed on a first layer board 1, and a circular groove 5, a ring-shaped groove 6 formed outside the circular groove 5, and a link groove for linking the circular groove 5 to the ring-shaped groove 6 are formed on a second layer board 4, and a sample solution introduction hole 7 linked to the circular groove 5 is formed on the second layer board 4, and a sample solution discharge hole 8 linked to the ring-shaped groove 6 is formed on the second layer board 4, and a radial flow cell is formed by jointing the first layer board 1 to the second layer board 4, and pipe storing grooves 9, 10 linked to the sample solution introduction hole 7 and the sample solution discharge hole 8 are formed on the second layer board 4, and a sample solution introduction pipe 11 and a sample solution discharge pipe 12 are fitted in the pipe storing grooves 9, 10, and a third layer board 13 is jointed to the second layer board 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-19145
(P2000-19145A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 1 N 27/28	3 2 1	G 0 1 N 27/28	3 2 1 F 2 G 0 5 8
27/416		30/64	C
30/64		35/08	E
35/08		27/46	3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-190459

(22) 出願日 平成10年7月6日 (1998.7.6)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 森田 雅夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 森本 孝

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 100068353

弁理士 中村 純之助 (外2名)

最終頁に続く

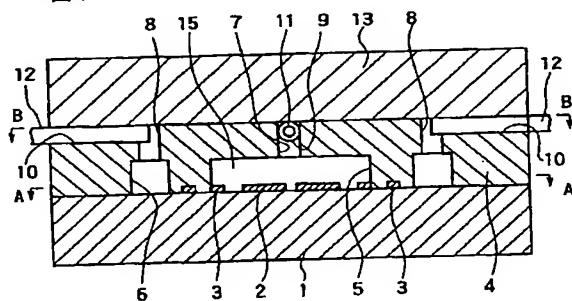
(54) 【発明の名称】 電気化学検出器およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 試料溶液の分析を正確に行なう。

【解決手段】 第1層基板1に作用電極2、引出線3を形成し、第2層基板4に円形溝5、円形溝5の外側に設けられたリング状溝6および円形溝5とリング状溝6とを連結する連通溝を設け、第2層基板4に円形溝5と連通した試料溶液導入孔7を形成し、第2層基板4にリング状溝6と連通した試料溶液排出孔8を形成し、第1層基板1と第2層基板4とを接合してラディアルフローセル15を形成し、第2層基板4に試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8と連通されたパイプ収納溝9、10を設け、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、第2層基板4に第3層基板13を接合する。

図1



- 1...第1層基板
- 2...作用電極
- 4...第2層基板
- 5...円形溝
- 6...リング状溝
- 7...試料溶液導入孔
- 8...試料溶液排出孔
- 9...パイプ収納溝
- 10...パイプ収納溝
- 11...試料溶液導入用パイプ
- 12...試料溶液排出用パイプ
- 13...第3層基板
- 15...ラディアルフローセル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】第 1 層基板、第 2 層基板および第 3 層基板を積層し、試料溶液導入用パイプと試料溶液排出用パイプとを設け、上記試料溶液導入用パイプと上記試料溶液排出用パイプを結ぶ液体流路を設け、上記液体流路内にラディアルフローセルを形成し、上記ラディアルフローセル内に作用電極を形成したことを特徴とする電気化学検出器。

【請求項 2】上記第 1 層基板上に上記作用電極を形成し、上記第 1 層基板と上記第 2 層基板との間に上記ラディアルフローセルを形成し、上記第 2 層基板上に上記第 3 層基板を積層し、上記第 2 層基板上に上記ラディアルフローセルと連通した試料溶液導入孔および試料溶液排出孔を形成し、上記第 2 層基板と上記第 3 層基板との間に上記試料溶液導入孔と連通しかつ上記第 2 層基板、上記第 3 層基板の外部まで延長した上記試料溶液導入用パイプを取り付け、上記第 2 層基板と上記第 3 層基板との間に上記試料溶液排出孔と連通しかつ上記第 2 層基板、上記第 3 層基板の外部まで延長した上記試料溶液排出用パイプを取り付けたことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学検出器。

【請求項 3】上記ラディアルフローセルを上記第 2 層基板上に設けられた円形溝、上記円形溝の外側に設けられたリング状溝および上記円形溝と上記リング状溝とを連結する連通溝によって形成し、上記円形溝の中心に上記試料溶液導入孔を設けたことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学検出器。

【請求項 4】第 1 層基板上に作用電極を形成する工程と、第 2 層基板の上記第 1 層基板との接合面となる側の面上にラディアルフローセル形成用溝を形成する工程と、上記第 2 層基板上に上記ラディアルフローセル形成用溝と連通する試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第 2 層基板の上記第 3 層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔と連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第 1 層基板の上記作用電極を有する側と上記第 2 層基板の上記ラディアルフローセル形成用溝を有する側とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付け工程と、上記第 2 層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第 3 層基板とを接合する工程とを含むことを特徴とする電気化学検出器の製造方法。

【請求項 5】第 1 層基板上に作用電極を形成したのち、開口部を有する絶縁膜を設ける工程と、第 2 層基板上に試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第 2 層基板の上記第 3 層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔に連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第 1 層基

板の上記作用電極を有する側と上記第 2 層基板の上記パイプ収納溝を形成した面とは反対側の面とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付け工程と、上記第 2 層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第 3 層基板とを接合する工程とを含むことを特徴とする電気化学検出器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフローインジェクション分析用、液体クロマトグラフィ用等の電気化学検出器およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気化学検出法は簡便で感度の高い方法としてフローインジェクション分析、液体クロマトグラフィ等において広く利用されている。この電気化学検出法では、試料溶液と電気化学反応を起こす作用電極、作用電極の電位を一定にする参照電極、作用電極に電流を流すための対向電極を試料溶液に浸漬して行なう。そして、フローインジェクション分析、液体クロマトグラフィにおいては、キャリア液あるいは溶離液のリザーバ、送液ポンプ、試料溶液のインジェクタを細管で接続し、液体クロマトグラフィの場合にはさらに分離のための分離カラムを細管で接続し、インジェクタまたは分離カラムの出口に電気化学検出器を配置し、試料溶液をインジェクタまたは分離カラムから電気化学検出器に注入し、キャリア液あるいは溶離液に乗って流れる試料溶液が電気化学検出器に到達した時に作用電極と試料溶液との間で起こる電気化学反応により生じる電流をモニタすることにより分析を行なっている。

【0003】このような電気化学検出器は、用いる作用電極の形状によって、円筒型、薄層型、ウォールジェット型などに分類することができる。また、試料溶液の流れ方によって、作用電極上を横切って流れるクロスフロー型と作用電極の中心から周辺部へ流れるラディアルフロー型とに分類することができる。これらの構造の中で、薄層型でラディアルフロー型に分類されるタイプ、すなわち微小間隙を隔てて平行する 2 つの平板の間にラディアルフローセルが設けられ、上記 2 つの平板の一方に作用電極が形成され、もう一方の平板に試料溶液導入孔（インレット用貫通孔）が設けられ、試料溶液が試料溶液導入孔から作用電極の中心上へ導入され、平板間のラディアルフローセル中を作用電極にそって周辺部へ流れていく構造の電気化学検出器が最も検出感度に優れる。

【0004】また、電気化学検出法においては、作用電極に参照電極に対して一定の電位を印加して計測するため、その電位よりも高い酸化電位を有する還元体の試料のみ、あるいはその電位より低い還元電位を有する酸化体の試料のみが電気化学反応を起こし、結果として検出

されることになる。したがって、酸化還元電位の異なる物質を同時に検出するためには、複数の作用電極を用意し、それぞれの作用電極に異なる電位を印加して検出することが必要になる。この目的のために、薄層型のラディアルフロー型の電気化学検出器においては、円形の作用電極を扇形に分割して、それぞれの作用電極に異なる電位を印加している (Iwasaki et al., Analytical Chemistry, 68巻, 3797頁, 1996年)。

【0005】従来、このような電気化学検出器においては、分離カラム等の細管を接続するためのジョイント、ジョイントからラディアルフローセルへ抜ける試料溶液導入孔、作用電極上を通過した溶液を排出するための試料溶液排出孔 (アウトレット用貫通孔) 等が設けられた第1のブロックと作用電極が埋め込まれた第2のブロックとを中心を打ち抜いた薄膜のセパレータを挟んで重ねている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような電気化学検出器においては、第1ブロックに設けられたジョイント、試料溶液導入孔、試料溶液排出孔などがデッドボリュームとなるため、試料溶液の量が1 μ l (マイクロリットル) 以下の極めて微量の場合には、デッドボリューム部分において試料溶液の滞留や希釈が起こり、分析が困難になり、またブロックとセパレータとは接着などをしていないため、ブロックに均等に力がかかっていないと隙間ができやすく、溶液が漏れ出すことがある。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができない。また、電気化学検出器においては作用電極の中心と試料溶液が導入される中心点とが一致してはじめて優れた特性を示す。特に、複数の作用電極を持つ場合には、作用電極の扇形の中心と試料溶液導入孔とがずれていると、各作用電極上を流れる試料溶液の量が不均等となるから、応答が異なってしまうので、試料溶液の分析を正確に行なうことができない。このために、どちらかのブロックにガイドピンをたてて、作用電極の中心と試料溶液導入孔とが整列するような工夫をしているが、あそびなどによる多少のずれは抑え難く、作用電極をかえる度に微妙な調整を必要とする。

【0007】本発明は上述の課題を解決するためになされたもので、試料溶液の分析を正確に行なうことができる電気化学検出器、その製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明においては、電気化学検出器において、第1層基板、第2層基板および第3層基板を積層し、試料溶液導入用パイプと試料溶液排出用パイプとを設け、上記試料溶液導入用パイプと上記試料溶液排出用パイプを結ぶ液体流路を設け、上記液体流路内にラディアルフローセルを形成し、上記ラディアルフローセル内に作用電極

を形成する。

【0009】この場合、上記第1層基板上に上記作用電極を形成し、上記第1層基板と上記第2層基板との間に上記ラディアルフローセルを形成し、上記第2層基板上に上記第3層基板を積層し、上記第2層基板上に上記ラディアルフローセルと連通した試料溶液導入孔および試料溶液排出孔を形成し、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液導入孔と連通しかつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液導入用パイプを取り付け、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液排出孔と連通しかつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液排出用パイプを取り付ける。

【0010】この場合、上記ラディアルフローセルを上記第2層基板に設けられた円形溝、上記円形溝の外側に設けられたリング状溝および上記円形溝と上記リング状溝とを連結する連通溝によって形成し、上記円形溝の中心に上記試料溶液導入孔を設ける。

【0011】また、電気化学検出器の製造方法において、第1層基板上に作用電極を形成する工程と、第2層基板の上記第1層基板との接合面となる側の面上にラディアルフローセル形成用溝を形成する工程と、上記第2層基板上に上記ラディアルフローセル形成用溝と連通する試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔と連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記ラディアルフローセル形成用溝を有する側とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを行なう。

【0012】また、電気化学検出器の製造方法において、第1層基板上に作用電極を形成したのち、開口部を有する絶縁膜を設ける工程と、第2層基板に試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔に連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記パイプ収納溝を形成した面とは反対側の面とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを行なう。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る電気化学検出

器を示す概略断面図、図2は図1のA-A断面図、図3は図1のB-B断面図である。図に示すように、バイレックス(Pyrex)ガラスからなる第1層基板1に金からなりかつ膜厚が0.1 μ m程度である作用電極2、引出線3が形成され、作用電極2は扇形に分割され、それぞれの扇形の作用電極2には引出線3が接続されている。また、バイレックスガラスからなる第2層基板4に深さが数 μ m程度の円形溝5、円形溝5の外側に設けられたリング状溝6および円形溝5とリング状溝6とを連結する連通溝14すなわちラディアルフローセル形成用溝が設けられ、第2層基板4に円形溝5と連通した試料溶液導入孔7が形成され、第2層基板4にリング状溝6と連通した試料溶液排出孔8が形成され、試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8は第2層基板4を貫通している。また、第1層基板1の作用電極2、引出線3が形成された面と第2層基板4の円形溝5、リング状溝6、連通溝14が形成された面とが希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により接合され、円形溝5、リング状溝6、連通溝14によって第1層基板1と第2層基板4との間にラディアルフローセル15が形成されている。また、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とが一致しており、さらに引出線3の端部が第2層基板4から突出している。また、第2層基板4の第1層基板1と接合された面とは反対側の面に試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8と連通されかつ深さが0.4mm程度のパイプ収納溝9、10が設けられ、パイプ収納溝9、10内に金属からなりかつ外形が0.4mm以下の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられ、試料溶液導入用パイプ11は対向電極としても用いられ、また試料溶液排出用パイプ12の内部に銀が付着され、試料溶液排出用パイプ12は参照電極としても用いられる。また、第2層基板4の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられた面にバイレックスガラスからなる第3層基板13が接合され、試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12は第2層基板4、第3層基板13の外部まで延長しており、試料溶液導入孔7、ラディアルフローセル15、試料溶液排出孔8により試料溶液導入用パイプ11と試料溶液排出用パイプ12とを結ぶ液体流路が構成されている。

【0014】つぎに、図1～図3に示した電気化学検出器の製造方法を図4により説明する。まず、図4(a)に示すように、バイレックスガラスウェハ表面にホトリソグラフィ技術によりレジストマスク21を設け、緩衝フッ酸液によりエッチングを行なうことにより、バイレックスガラスウェハに円形溝5、リング状溝6、連通溝14を設ける。つぎに、図4(b)に示すように、ドリルあるいはレーザによる穴開けを行なうことにより、バイレックスガラスウェハに試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8を設ける。つぎに、ダイシングソーによる切削を行なうことにより、バイレックスガラスウェハにパイプ収

納溝9、10を設けたのち、バイレックスガラスウェハを所望の大きさの第2層基板4に分割する。また、図4(c)に示すように、他のバイレックスガラスウェハにリフトオフ法により作用電極2、引出線3を形成したのち、バイレックスガラスウェハを所望の大きさの第1層基板1に分割する。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第1層基板1と第2層基板4とを接合する。この場合、顕微鏡等により試料溶液導入孔7から作用電極2を見ながら接合し、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とを一致させる。つぎに、感光性エポキシ樹脂を用いることにより、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付ける。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第2層基板4と第3層基板13とを接合する。

【0015】図1～図3に示した電気化学検出器においては、液体流路が試料溶液導入孔7、ラディアルフローセル15、試料溶液排出孔8からなるから、液体流路の形状が単純であるので、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができる。また、第2層基板4の第1層基板1と接合された面とは反対側の面にパイプ収納溝9、10を設け、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、第2層基板4の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられた面に第3層基板13を接合しているから、溶液が漏れ出すことがない。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0016】また、図4により説明した電気化学検出器の製造方法においては、第1層基板1と第2層基板4とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔7から作用電極2を見ながら接合し、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とを一致させることができるから、各作用電極2上を流れる試料溶液の量が不均等とならないので、応答が同一になるため、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0017】そして、図1～図3に示した電気化学検出器に送液ポンプ(BAS社製PM-100)とインジェクタ(RHEODYNE社製8125)と8チャンネルマルチポテンシオスタット(扶桑製作所製)とを接続し、引出線3を介して8分割した作用電極2に参照電極に対して0、200、300、400、500、600、700、800mVの電位をそれぞれ印加し、pH1.67の緩衝溶液にドーバミンとメタネフリンとを混合し、それぞれ10 μ M(μ mol/l)の濃度になるように調製し、流速100 μ l/分でキャリア溶液(pH1.67の緩衝溶液)を流し、ドーバミンとメタネフリンとの混合試料溶液をインジェクタから10 μ l注入して、フローインジェクション分析を行なった。すると、混合試料溶液の注入後直ちに電流が増加し、もとの状態

に戻った。この時得られたピーク電流を表1に示す。

【0018】

【表1】

印加電圧 (mV)	ピーク電流 (nA)
0	0
200	5
300	88
400	125
500	128
600	183
700	226
800	232

【0019】この結果、印加電圧が400～500mVにおける電流からドーバミンの濃度を得られること、700～800mVにおける電流からドーバミンとメタネフリンとのトータル濃度が得られることがわかった。また、接続は単純に液体流路を接続するだけで済み、作製したどの電気化学検出器でも誤差5%以内で同じ応答が得られ、試料溶液の分析を正確に行なうことができた。

【0020】図5は本発明に係る他の電気化学検出器を示す概略断面図、図6は図5のC-C断面図である。図に示すように、石英ウエハ表面に熱CVD（化学気相堆積）法により炭素薄膜を形成し、ホトリソグラフィ技術、酸素を用いた反応性イオンエッチング法により炭素薄膜を選択的にエッチングして作用電極32、引出線33を形成する。つぎに、石英ウエハの作用電極32、引出線33を形成した表面に、プラズマCVD法により厚さ0.1μmの酸化シリコン膜を形成したのち、スピノングラス法により絶縁膜34を形成する。つぎに、図7(b)に示すように、ホトリソグラフィ技術によりレジストマスク51を形成し、緩衝フッ酸液により絶縁膜34、酸化シリコン膜を選択的にエッチングすることにより開口部35を形成したのち、石英ウエハを所望の大きさの第1層基板31に分割する。つぎに、図7(c)に示すように、ドリルあるいはレーザによる穴開けを行なうことにより、他の石英ウエハに試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38を設け、ダイシングソーによる切削を行なうことにより、石英ウエハにパイプ収納溝39、40を設けたのち、石英ウエハを所望の大きさの第2層基板36に分割する。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第1層基板31（絶縁膜34）と第2層基板36とを接合する。この場合、顕微鏡等により試料溶液導入孔37から作用電極32を見ながら接合し、作用電極32の中心と試料溶液導入孔37の中心とを一致させる。つぎに、感光性エポキシ樹脂を用いることにより、パイプ収納溝39、40内に試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付ける。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第2層基板36と第3層基板43とを接合する。

は対向電極としても用いられ、また試料溶液排出用パイプ42の内部に銀が付着され、試料溶液排出用パイプ42は参照電極としても用いられる。また、第2層基板36の試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42が取り付けられた面に石英からなる第3層基板43が接合され、試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42は第2層基板36、第3層基板43の外部まで延長しており、試料溶液導入孔37、ラディアルフローセル44、試料溶液排出孔38により試料溶液導入用パイプ41と試料溶液排出用パイプ42とを結ぶ液体流路が構成されている。

【0021】つぎに、図5、図6に示した電気化学検出器の製造方法を図7により説明する。まず、図7(a)に示すように、石英ウエハ表面に熱CVD（化学気相堆積）法により炭素薄膜を形成し、ホトリソグラフィ技術、酸素を用いた反応性イオンエッチング法により炭素薄膜を選択的にエッチングして作用電極32、引出線33を形成する。つぎに、石英ウエハの作用電極32、引出線33を形成した表面に、プラズマCVD法により厚さ0.1μmの酸化シリコン膜を形成したのち、スピノングラス法により絶縁膜34を形成する。つぎに、図7(b)に示すように、ホトリソグラフィ技術によりレジストマスク51を形成し、緩衝フッ酸液により絶縁膜34、酸化シリコン膜を選択的にエッチングすることにより開口部35を形成したのち、石英ウエハを所望の大きさの第1層基板31に分割する。つぎに、図7(c)に示すように、ドリルあるいはレーザによる穴開けを行なうことにより、他の石英ウエハに試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38を設け、ダイシングソーによる切削を行なうことにより、石英ウエハにパイプ収納溝39、40を設けたのち、石英ウエハを所望の大きさの第2層基板36に分割する。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第1層基板31（絶縁膜34）と第2層基板36とを接合する。この場合、顕微鏡等により試料溶液導入孔37から作用電極32を見ながら接合し、作用電極32の中心と試料溶液導入孔37の中心とを一致させる。つぎに、感光性エポキシ樹脂を用いることにより、パイプ収納溝39、40内に試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付ける。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第2層基板36と第3層基板43とを接合する。

【0022】図4、図5に示した電気化学検出器においては、液体流路が試料溶液導入孔37、ラディアルフローセル44、試料溶液排出孔38からなるから、液体流路の形状が単純であるので、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができる。また、第2層基板36の第1層基板31と接合された面とは反対側の面にパイプ収納溝39、40を設け、パイプ収納溝39、40内に試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付け、第

2層基板36の試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42が取り付けられた面に第3層基板43を接合しているから、溶液が漏れ出すことがない。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0023】また、図7により説明した電気化学検出器の製造方法においては、第1層基板31と第2層基板36とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔37から作用電極32を見ながら接合し、作用電極32の中心と試料溶液導入孔37の中心とを一致させることができるから、各作用電極32上を流れる試料溶液の量が不均等とならないので、応答が同一になるため、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0024】なお、上述実施の形態においては、金からなる作用電極2、引出線3、炭素からなる作用電極32、引出線33を形成したが、白金、グラファイト等からなる作用電極、引出線を形成してもよい。また、上述実施の形態においては、パイプ収納溝9、10内に金属からなる試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、パイプ収納溝39、40内に金属からなる試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付けたが、パイプ収納溝内に熔融石英製キャピラリーからなる試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを取り付けてもよい。この場合、第1層基板に参照電極、対向電極を形成し、参照電極の端部には銀ペースト塗布、銀メッキなどにより銀を付着する。また、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプの形状としては内径、外径とも均一でもよいが、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプの内径もしくは外径が管軸方向にテーパ状に変化していてもよい。また、上述実施の形態においては、第2層基板4にパイプ収納溝9、10を設け、第2層基板36にパイプ収納溝39、40を設けたが、第3層基板にパイプ収納溝を設けてもよく、また第2層基板と第3層基板との両方にパイプ収納溝を設けてもよい。また、上述実施の形態においては、第1層基板1に作用電極2、引出線3を形成し、第2層基板4に円形溝5、リング状溝6、連通溝14を設けたが、作用電極とラディアルフローセル形成用溝とは第1層基板と第2層基板とのどちらかに対向して形成されておればよく、たとえば第2層基板に作用電極とラディアルフローセル形成用溝とを形成してもよく、さらに第1層基板にラディアルフローセル形成用溝を形成し、第2層基板に作用電極を形成してもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明に係る電気化学検出器においては、液体流路の形状が単純であるから、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができ、また溶液が漏れ出すことがないの

で、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0026】また、本発明に係る電気化学検出器の製造方法においては、第1層基板と第2層基板とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔から作用電極を見ながら接合することにより、作用電極の中心と試料溶液導入孔の中心とを一致させることができるから、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電気化学検出器を示す概略断面図である。

【図2】図1のA-A断面図である。

【図3】図1のB-B断面図である。

【図4】図1～図3に示した電気化学検出器の製造方法の説明図である。

【図5】本発明に係る他の電気化学検出器を示す概略断面図である。

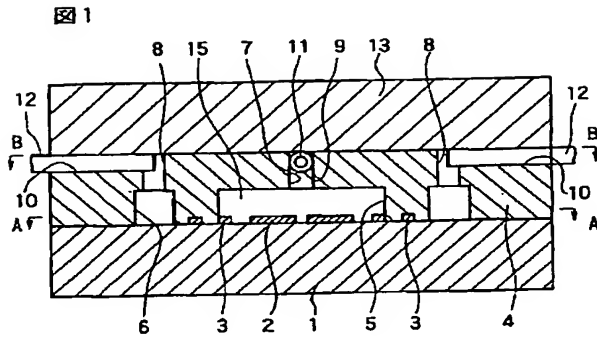
【図6】図5のC-C断面図である。

【図7】図5、図6に示した電気化学検出器の製造方法の説明図である。

【符号の説明】

- 1…第1層基板
- 2…作用電極
- 4…第2層基板
- 5…円形溝
- 6…リング状溝
- 7…試料溶液導入孔
- 8…試料溶液排出孔
- 9…パイプ収納溝
- 10…パイプ収納溝
- 11…試料溶液導入用パイプ
- 12…試料溶液排出用パイプ
- 13…第3層基板
- 14…連通溝
- 15…ラディアルフローセル
- 31…第1層基板
- 32…作用電極
- 34…絶縁膜
- 35…開口部
- 36…第2層基板
- 37…試料溶液導入孔
- 38…試料溶液排出孔
- 39…パイプ収納溝
- 40…パイプ収納溝
- 41…試料溶液導入用パイプ
- 42…試料溶液排出用パイプ
- 43…第3層基板
- 44…ラディアルフローセル

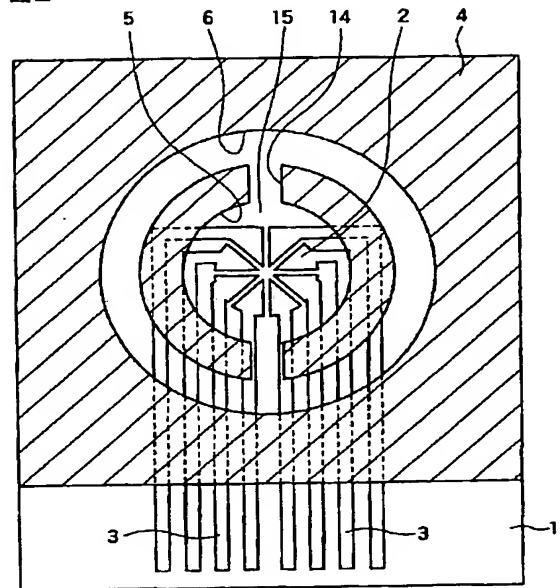
【図1】



- 1...第1層基板
2...作用電極
4...第2層基板
5...円形溝
6...リング状溝
7...試料溶液導入孔
8...試料溶液排出孔
9...パイプ収納溝
10...パイプ収納溝
11...試料溶液導入用パイプ
12...試料溶液排出用パイプ
13...第3層基板
15...ラディアルフローセン

【図2】

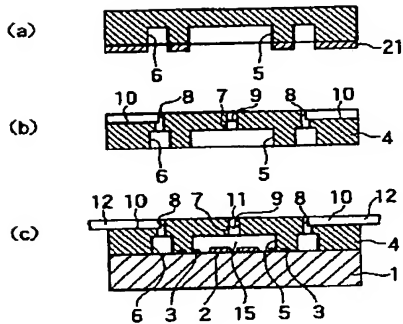
図2



- 1...第1層基板
2...作用電極
4...第2層基板
5...円形溝
6...リング状溝
14...連通溝
15...ラディアルフローセン

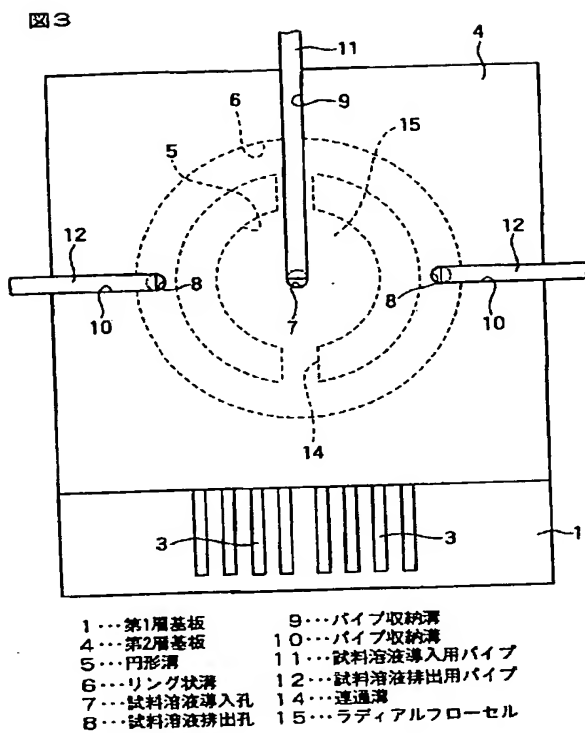
【図4】

図4

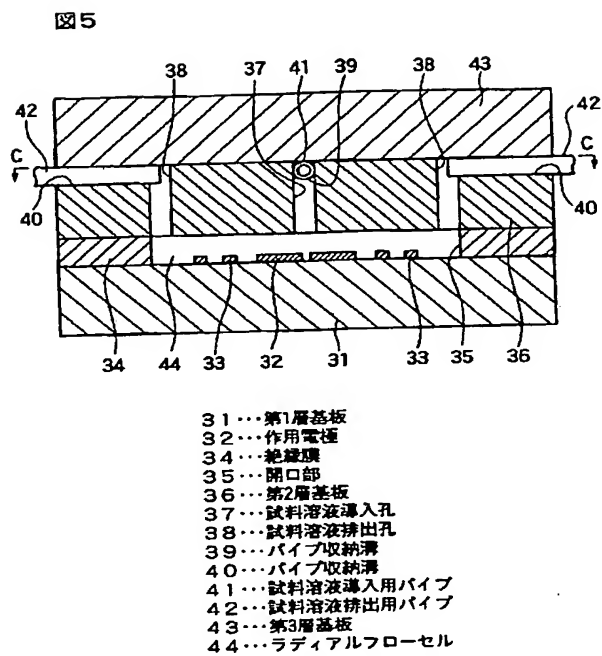


- 1...第1層基板
4...第2層基板
5...円形溝
6...リング状溝
7...試料溶液導入孔
8...試料溶液排出孔
9...パイプ収納溝
10...パイプ収納溝
11...試料溶液導入用パイプ
12...試料溶液排出用パイプ
15...ラディアルフローセン

【図3】

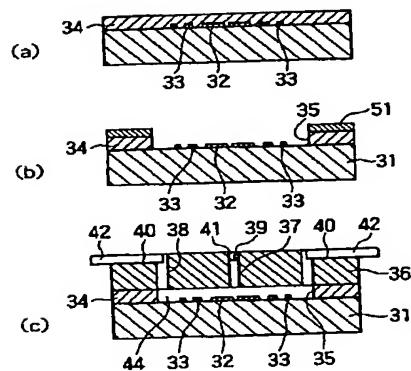


【図5】



【図7】

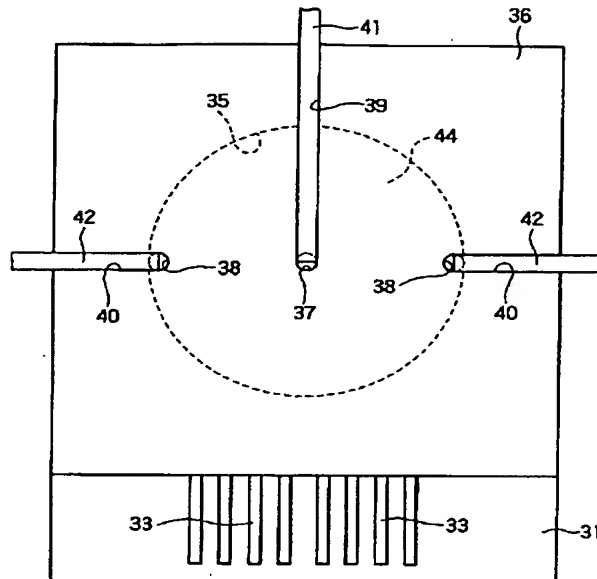
図7



- 31...第1層基板
32...作用電極
34...絶縁膜
35...開口部
36...第2層基板
37...試料溶液導入孔
38...試料溶液排出孔
39...パイプ収納溝
40...パイプ収納溝
41...試料溶液導入用パイプ
42...試料溶液排出用パイプ
44...ラディアルフローセル

【図6】

図6



- | | |
|--------------|-----------------|
| 31...第1層基板 | 39...パイプ収納溝 |
| 35...開口部 | 40...パイプ収納溝 |
| 36...第2層基板 | 41...試料溶液導入用パイプ |
| 37...試料溶液導入孔 | 42...試料溶液排出用パイプ |
| 38...試料溶液排出孔 | 44...ラジアルフローセル |

フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 修
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 堀内 勉
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
Fターム(参考) 2G058 GA12 HA00